1.

ÜBER DIE KONSTITUTION DER ISOKAMPHOLSÄURE

2.

EINE NEUE AUFSPALTUNG DES CYKLOPENTANRINGES

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

Paul Briellmann

aus Basel

Basel / Buchdruckerei der National-Zeitung A.-G. / 1921

1.

ÜBER DIE KONSTITUTION DER ISOKAMPHOLSÄURE

2.

EINE NEUE AUFSPALTUNG DES CYKLOPENTANRINGES

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

Paul Briellmann

aus Basel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Basel / Buchdruckerei der National-Zeitung A.-G. / 1921

Herrn Paul Briellmann wurde von der Mathem.-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel am 15. Mai 1921 erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden in der Chemischen Anstalt der Universität Basel.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 25. Juni 1920.

Prof. Dr. *W. Matthies,* Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
UND MEINEM BRUDER
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus dem experimentellen Teil des Manuskriptes, der theoretische Teil wurde vollständig weggelassen.

Die Zusammenstellung der Resultate gilt als kurze Inhaltsangabe des Manuskriptes. Dasselbe ist Eigentum der math.-naturwissenschaftlichen Abteilung und kann dort eingesehen werden.

Einleitung.

Ueber die Konstitution der Isokampholsäure war bis jetzt so viel wie nichts bekannt, was seine Ursache in der schweren Zugänglichkeit dieser Säure hat. Da im hiesigen Laboratorium viel Kampholsäure dargestellt wurde, bei welcher Operation die Isosäure als Nebenprodukt entsteht, so standen mir etwa 100 gr reine Säure zur Verfügung, mit der ich vorliegende Arbeit ausführte.

Es galt dabei zuerst die Behauptung von Mahla und Tiemann (B. 33. 1932.) zu wiederlegen, daß die Isokampholsäure mit der Dihydrokampholensäure identisch sei. Dann aber sollten weitere Stützpunkte gefunden werden für die Konstitution der Isokampholsäure wie sie Blanc (Bl. 19. 352.) formuliert hat. Die erste Aufgabe konnte ich vollständig lösen. Für die Blancsche Isokampholsäureformel fand ich recht wesentliche Stützpunkte, trotzdem kann die Konstitution der Isokampholsäure noch nicht unangreifbar festgelegt werden, da der oxydative Abbau nicht zu Körpern von bekannter Konstitution geführt hat.

I. Teil.

Ueber die Konstitution der Isokampholsäure.

1. Kapitel.

Gewinnung der Isokampholsäure.

Die Ausbeute an Isokampholsäure bei der Kalischmelze des Kamphers wird von O. Jantsch[1]) zu 16—18 % angegeben. Ich erhielt von 30 Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen eine maximale Ausbeute von 4,8%, berechnet auf Isokampholsäure, die einmal über den Ester gereinigt war. Ich habe den Versuch von Jantsch wiederholt[2]). Es gelang mir hingegen nicht, den Aetherauszug des Veresterungsgemisches durch dreistündiges Schütteln auf der Maschine mit 10prozentiger Sodalösung von Kampholsäure ganz zu befreien. Nur Schütteln mit 20prozentiger Lauge führte zum Ziel. Die Isokampholsäure (resp. deren Ester) von Jantsch muß bei diesem Versuch durch Kampholsäure verunreinigt gewesen sein, anders ließe sich die allzuhohe Ausbeute an Isokampholsäure nicht erklären.

Um die Ausbeute an Isokampholsäure zu verbessern, studierte ich die verschiedenen Einflüsse:

a) der Temperatur,
b) der Erhitzungsdauer,
c) der Menge und Art des Alkalis.

a) Die Ausbeute sowohl an Kampholsäure als auch an Isokampholsäure verschlechterte sich, wenn ich die Temperatur höher oder tiefer wählte als 280°. Das erstere begünstigte die Bildung von Schmieren, mit denen man nichts anfangen konnte; hielt man die Temperatur niedriger, so erhielt man unveränderten Kampher auf Kosten der beiden Säuren zurück.

b) Die gleiche Wirkung hatte die Aenderung der Versuchsdauer. Bei weniger als 30 Stunden: unveränderter Kampher, bei längerer Einwirkung: Schmierenbildung.

c) Schon P. Läuger konstatierte, daß bei Anwendung von NaOH an Stelle von KOH immer noch viel Kampher unversehrt blieb, bei längerem Erhitzen mit NaOH starke Verharzung eintrat. Wenn man ausschließlich KOH anwendet, d. h. das stärkste Alkali, dann erst steigt die Ausbeute an Isokampholsäure auf das Maximum, d. h. 4,8 %. Eigentümlicherweise blieb die Menge des angewendeten Kalis ohne Einfluß auf die Bildung der Isosäure.

---

[1]) O. Jantsch, Diss. Basel, 1917, P. 21.
[2]) — do. —

2. Kapitel.

Die Reinigung.

Die Reinigung der Isosäure geschah nach drei Verfahren.

1. Durch Einleiten von CO_2 in die schwach alkalisch eisgekühlte Lösung der beiden Säuren. Dabei fällt die schwache Kampholsäure aus. Die Isokampholsäure wird mit HCl ausgefällt und

2. durch die Veresterung weiter gereinigt. Das Verfahren wurde von Guerbet [1]), Jantsch [2]) und Kloppenburg [3]) schon angewendet und von letzterem genau beschrieben. Ich reinigte die Isokampholsäure folgendermaßen:

Das Rohprodukt (mit Salzsäure ausgefällte Säure) wird im zehnfachen Ueberschuß absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Danach der Ester mit H_2O ausgefällt, mit Soda gewaschen etc.

Bei der Vakuumdestillation geht zuerst der Ester bei 103 ° und 12 mm über, und nachher die nicht veresterte Kampholsäure. Die Trennung gelingt durch Vakuumdestillation besser als durch Ausschütteln des Aetherauszuges mit Soda oder Alkali.

Zur Verseifung benutzte ich nicht die komplizierte Apparatur von Kloppenburg, sondern ich kochte den Ester mit 10prozentiger wässeriger Natronlauge unter Rückfluß. In drei Stunden war die Verseifung quantitativ beendigt.

Die Veresterung und die Verseifung wurde zur Darstellung von Analysensubstanz zweimal wiederholt. Darauf folgte

3. die Reinigung über das Amid.

a) Das Isokampholsäurechlorid wurde sowohl mit $SOCl_2$ als mit PCl_3 durchgeführt. Beide geben recht befriedigende Ausbeuten (94 und 93 %), nur muß man sich davor hüten, das Chlorierungsmittel im Ueberschuß anzuwenden und nicht zu lange auf dem Wasserbad zu erwärmen, da sonst leicht Verharzung eintritt.

Zu 25 g (3 Mol.) Isosäure werden unter Rückfluß langsam 15,8 g PCl_3 (2 Mol.) zugegeben; die Reaktion setzt schon in der Kälte ein. Man läßt über Nacht stehen und erwärmt andern Tags auf dem Wasserbad, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hat. Dann wird von der zähflüssigen phosphorigen Säure abgegossen (event. durch Glaswolle filtrieren) und im Vakuum destilliert. Das Chlorid geht konstant bei 103 ° 11 mm als farblose leichtbewegliche Flüssigkeit über. Ausbeute 27 g = 94,2 %.

Analyse: angew. Subst. 0,2308 Gew. AgCl 0,1744 g
gefunden % Cl = 18,69 ber. für $C_{10}H_{17}OCl$
berechnet = 18,80 %

---

[1]) Guerbet Bl. (3) 11.491/96.
[2]) Jantsch. Diss. Basel 1917.
[3]) Kloppenburg, Diss. Basel 1919.

b) 27 g Isokampholsäurechlorid wurden in 270 cm^3 absolutem Aether gelöst und dann trockener NH_3 eingeleitet; der Aether gerät ins Sieden und man sorgt zweckmäßig für Kühlung. Das NH_4Cl scheidet sich ziemlich grobkristallin aus und setzt sich sofort zu Boden. Um das Ende der Reaktion zu erkennen, unterbricht man den NH_3-Strom so lange, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist und leitet nun vorsichtig auf die Oberfläche NH_3-Gas; man sieht sofort, ob sich noch mehr NH_4Cl abscheidet oder nicht. Nach beendigter Reaktion läßt man den Kolben zugestopft 10 Stunden stehen, saugt das NH_4Cl ab und wäscht mit absolutem Aether nach. Der Aether wird abdestilliert und das hinterbleibende feste Amid im Vakuum destilliert. Sdp. 192—193° 14 mm. Isokampholsäure konnte keine zurückgewonnen werden, d. h. die Umsetzung war quantitativ verlaufen.

Um einen sichern Vergleich mit dem Dihydrokampholensäureamid von van Kregten zu haben, wurde das Isokampholsäureamid auch noch auf die gleiche Art und Weise dargestellt:

5 g Säure wurden in 50 cm^3 absolutem Aether gelöst und durch Einleiten von Ammoniakgas in das Ammoniumsalz verwandelt und möglichst rasch abgesogen (da sehr hygroskopisch), 6 g NH_4-Salz wurden darauf mit 1 g Ammoniumcarbonat gemischt, im Rohr 5 Stunden auf 230—240° erhitzt. Das Produkt wurde in Alkohol gelöst, der Alkohol abdestilliert und das Amid im Vakuum destilliert. Es zeigte genau den Sdp. 192—193°.

Der Smp. des reinen Amids liegt bei 112°. Es kristallisiert aus Benzin in schneeweißen perlmutterglänzenden Schuppen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Ligroin und Benzol. (Aus letzterem läßt sich das Amid trotzdem nicht gut umkristallisieren, da dasselbe sich gerne ölig abscheidet.) In Wasser ist es relativ leicht löslich und läßt sich auch sehr gut daraus umkristallisieren.

N-Bestimmung für $C_{10}H_{19}ON$:

angew. Substanz = 0,1080 ergaben 7.99 cm^3 N_2 bei 20° und 740 mm
gefunden 8,20 % N_2 berechnet 8,28 % N_2.

c) Die Verseifung des Amids.

20 g Amid wurden mit 50 cm^3 conc. methylalkoholischem Kali während 3 Std. gekocht, die Verseifung war dann beendigt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert, mit Soda wieder alkalisch gemacht, eingedampft und filtriert. Nach dem Ansäuern und Ausäthern zeigte die Isokampholsäure einen Sdp. von 141°/9 mm (hat also den gleichen Sdp. wie Kampholsäure). Die Säure ist ein dünnflüssiges Oel, ist geruchlos und zeigt sich gegen Permanganat in der Kälte äußerst beständig. Sie ist beinahe immer schwach gelb gefärbt.

Polarisation der Isokampholsäure.

a) In Substanz.

		C	D	Hg	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F-[\alpha]C$	λ_α
Rohr 0,5 dcm	α_λ	11,93	14,84	17,45	23,31	1,870	21,24	707,6
d $\frac{20}{4}$ 0,9789	$[\alpha]_\lambda$	24,40	30,36	35,70	45,64			
Molgew. 170,19	$[M]_\lambda$	41,52	51,67	60,74	77,67			
b) In Benzol.								
Rohr 1 dcm	α_λ	1,84	2,34	2,73	3,58	1,946	19,56	668,9
d $\frac{20}{4}$ 0,8893	$[\alpha]_\lambda$	20,69	26,26	30,70	40,25			
	$[M]_\lambda$	35,31	44,69	52,25	68,50			

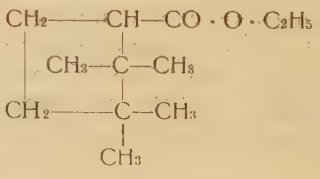
Refraktion der Isokampholsäure.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$	
ber.	47,503	47,714	48,228	—	0,667	—	n 1,45825
gef.	47,351	47,561	48,072	—	0,721	—	n 1,46061
E. M.	—0,152	—0,153	—0,156	—	0,054	—	n 1,46638
E. Σ.	—0,09%	—0,09%	—0,09%	—	7 %	—	n nicht best.bar

3. Kapitel.

Derivate der Isokampholsäure.

a) Isokampholsäureäthylester.



Der Isokampholsäureäthylester wurde schon von Guerbet dargestellt und später von Jantsch in unreinem Zustand polarisiert. Der zur Bestimmung der optischen Konstanten verwendete Aethylester wurde über das Säurechlorid nach bekanntem Schema dargestellt. Da er genau denselben Sdp. hatte wie Isokampholsäurechlorid (103 °/12 mm), so wurde der Aetherauszug des Esters mehrere Male mit Sodalösung durchgeschüttelt; der Ester riecht wie Kampholsäureester, pfefferminzartig.

Polarisation des Isokampholsäureäthylesters

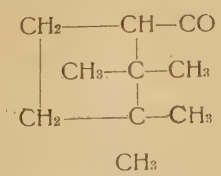
in Substanz.

		C	D	Hg	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F-[\alpha]C$	λ_α
Rohr 0,5 dcm	α_λ	9,87	12,38	14,54	18,73	1,898	19,05	690,5
d $\frac{20}{4}$ 0,9426	$[\alpha]_\lambda$	21,23	26,64	31,20	40,28			
Molgew. 198,23	$[M]_\lambda$	42,08	52,81	61,85	79,85			

Refraktion des Isokampholsäureesters.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$	
ber.	56,70	56,90	57,57	-	0,865	—	n 1,44383
gef.	56,51	56,71	57,38	—	0,870	—	n 1,44572
E. M.	—0,19	—0,19	—0,19	—	0,005	—	n 1,45075
E. Σ.	—0,09	—0,09	—0,09	—	0,8%	—	n nicht best.bar

b) Isokampholsäureanilid.



Das Anilid wurde analog dem Amid auf zwei Arten dargestellt:

1. 5 g (2 Mol.) frisch destilliertes Anilin werden in 40 cm^3 absolutem Benzol gelöst und dazu langsam 5 g (1 Mol.) Isokampholsäurechlorid zugegeben. Zum Schluß wird auf dem Wasserbad noch gelinde unter Rückfluß 1 Stunde erwärmt; danach mit verdünnter HCl ausgewaschen, getrocknet, Benzol im Vakuum abdestilliert und Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 188 °/10 mm. Ausbeute 91 % (6 g).

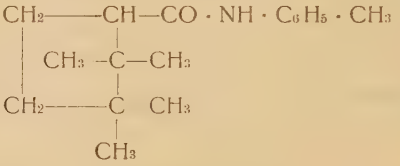
2. 3 g farbloses Anilin werden mit 5 g Isosäure im Rohr fünf Stunden auf 230 ° erhitzt. Die resultierende braune Flüssigkeit erstarrte vollständig beim Schütteln und Kratzen an den Wänden.

Aus verdünntem Alkohol schießt das Anilid in feinen weißen Nadelbüscheln an. Aus Benzin kristallisiert es in derben farblosen Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Smp. 119,5 °.

N_2-Bestimmung für $C_{16}H_{23}ON$:

0,1578 g Substanz ergaben 8,05 cm^3 Stickstoff bei 17 °/740 mm
berechnet 5,71 % N_2 gefunden 5,73 % N_2

c) Isokampholsäureparatoluidid.



Das Paratoluidid der Isokampholsäure wurde auf die gleiche Art und Weise dargestellt wie das Anilid (nach a).

Aus verdünntem Alkohol kristallisiert dasselbe in feinen filzigen Nadeln. Löslichkeit wie Anilid. Smp. 133,5 °.

N_2-Bestimmung für $C_{17}H_{25}ON$:

0,2296 g Substanz ergaben 11,3 cm^3 Stickstoff bei 16 °/741 mm
berechnet 5,41 % N_2 gefunden 5,56 % N_2

4. Kapitel.

Isokampholsäure aus Kampholsäure.

60 g reine, durch Veresterung von Isokampholsäure befreite Kampholsäure wurden mit 120 g KOH 30 Stunden auf 280 ° erhitzt. Wie gewöhnlich isoliert, Kampholsäure mit CO_2 gefällt. Das Filtrat mit HCl angesäuert, Oel angeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 5,8 g (Rohprodukt). Um eine genaue Ausbeute zu bestimmen, wurde das Rohprodukt in den Aethylester verwandelt und ergab 3,8 g Ester nebst 1,2 g Kampholsäure, was einer Ausbeute von 6 % an Isokampholsäure entspricht.

Der Ester wurde wieder verseift und über das Ammoniumsalz in das Isokampholsäureamid verwandelt. Schon nach dem ersten Umkristallisieren zeigte es den genauen Smp. von 112°. Eine Mischprobe mit früher dargestelltem Amid zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

5. Kapitel.

Oxydation der Isokampholsäure.

Eine kurze Notiz im Lehrbuch Richter-Anschütz sagt, daß Kampholsäure sich mit Salpetersäure zu Kamphersäure oxydieren ließe. Diese Notiz weist dabei auf die bekannte Arbeit von Guerbet [1]) über die Kampholsäure hin. Ich konnte hingegen in allen Kampholsäurearbeiten von Guerbet kein Wort über die Oxydation derselben finden und mußte deshalb einige Oxydationen ausführen, um zu einem Resultat zu gelangen.

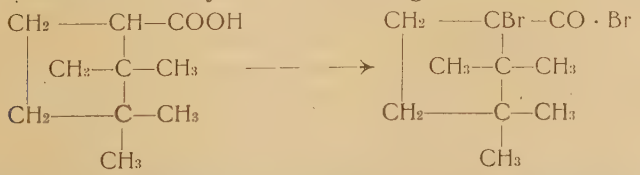
20 g Isokampholsäure wurden mit 50 cm^3 Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und so lange conc. HNO_3 zugegeben, bis gerade die Entwicklung von roten Dämpfen zu konstatieren war. Nach 30 Stunden war das Oel verschwunden und die Oxydation wurde unterbrochen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich 5,2 g Kamphersäure ab (21 %), die mit Essigsäureanhydrid, das in schönen langen Nadeln kristallisierende Kamphersäureanhydrid ergaben (Smp. 220°). Eine Mischprobe mit reinem Kamphersäureanhydrid, welches durch Oxydation des Kamphers mit Salpetersäure dargestellt wurde, ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Das salpetersaure Filtrat wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Es gingen noch 4,5 g Isokampholsäure über. Im Kolben zeigte sich wieder der bekannte harzige Rückstand. Es wurde versucht, ihn zu destillieren oder umzukristallisieren, was nicht gelang. Er war in Alkali löslich, hingegen fiel beim Ansäuern im Kältegemisch die gleiche ölige Schmiere wieder aus.

6. Kapitel.

Der Abbau der Isokampholsäure mit Brom.

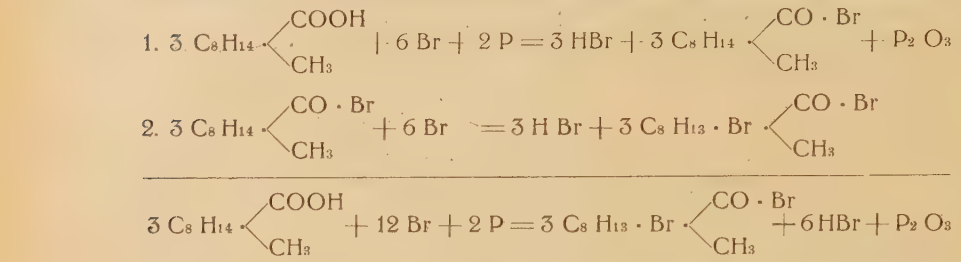
a) Volhard Zelinskysche Bromierung.



Da die Konstitutionsformel von Blanc für die Isokampholsäure ein alpha-Wasserstoffatom bedingt, so sollte dies durch Brom

[1]) B. 27. R. 752.

ersetzbar sein, d. h. die Säure sollte die Zelinskysche Bromierung eingehen. Die Reaktion spielt sich in zwei Phasen ab wie folgt:



1. $3\ C_8H_{14}\langle^{COOH}_{CH_3} + 6\ Br + 2\ P = 3\ HBr + 3\ C_8H_{14}\langle^{CO\cdot Br}_{CH_3} + P_2O_3$

2. $3\ C_8H_{14}\langle^{CO\cdot Br}_{CH_3} + 6\ Br = 3\ HBr + 3\ C_8H_{13}\cdot Br\langle^{CO\cdot Br}_{CH_3}$

$3\ C_8H_{14}\langle^{COOH}_{CH_3} + 12\ Br + 2\ P = 3\ C_8H_{13}\cdot Br\langle^{CO\cdot Br}_{CH_3} + 6\ HBr + P_2O_3$

7,5 g gut gewaschenen und getrockneten roten Phosphor (er muß zuvor von H_3PO_4 befreit sein) werden mit 20 g Isokampholsäure in ein Kölbchen mit seitlichem Ansatz gebracht. Oben ist ein Tropftrichter, und am seitlichen Ansatze ein Kühler eingeschliffen. Man läßt aus dem Tropftrichter äußerst langsam (innert 3 Stunden) 50 cm³ Brom zur Säure zufließen (Die theoretische Menge wäre 113 g, der Ueberschuß ist nötig, da immer Bromdämpfe mit dem Bromwasserstoff mitfortgerissen werden.) Die Bildung des Bromids erfolgt unter Feuererscheinung und heftiger Bromwasserstoffentwicklung. Die erste Phase ist beendigt, wenn sich am Rand der Flüssigkeit gelbe Kristalle abscheiden. Die Reaktion wird ruhiger, und es tritt eine gleichmäßige HBr-Entwicklung ein. Wenn alles Brom zugeflossen ist, wird auf dem Wasserbad 10 Stunden s c h w a c h erwärmt. Das Brom-Isokampholsäurebromid ist ein fester weißer Körper; die ganze Masse wurde hingegen, bevor sie erstarrte, unter Eiskühlung in den zehnfachen Ueberschuß von absolutem Aethylalkohol gegossen, und so in den Brom-Isokampholsäureäthylester verwandelt. Zur Beendigung der Esterbildung wird noch eine Stunde unter Rückfluß erwärmt, mit viel Wasser verdünnt, wodurch ein schweres Oel ausfällt. Es wird ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Der Ester geht bei 125,5° 8 mm unzersetzt als farbloses, dünnflüssiges Oel über. (Das Destillationskölbchen darf hingegen bei Aufhebung des Vakuums nicht im heißen Oelbad bleiben, da sonst der übergehende Ester bereits ungesättigte Eigenschaften zeigt.) Er hat denselben pfefferartigen Geruch wie Isokampholsäure, n u r v i e l i n t e n s i v e r. Ausbeute = 31 g entspr. 96 %.

Der Ester wurde nicht mehr untersucht, sondern sogleich der

b) B r o m w a s s e r s t o f f a b s p a l t u n g mit methylalkoholischem Kali unterworfen.

31 g Bromester werden mit 80 cm³ gesättigtem methylalkoholischem Kali unter Rückfluß gekocht. Schon beim Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten tritt Erwärmung ein und es scheidet sich Kaliumbromid ab, das sich durch Kochen beständig vermehrt. Nach 12 Stunden wird unterbrochen, mit Wasser verdünnt, ange-

säuert und mit Soda wieder alkalisch gemacht, filtriert und eingedampft. Hierauf die ungesättigte Säure mit Phosphorsäure ausgefällt, ausgeäthert und im Vakuum destilliert:

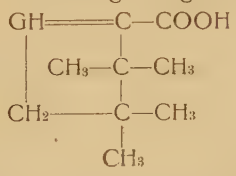
Druck	Oelbad	Sdp.	Ausbeute	Bemerkungen
8	140	122	2 g	stark halogenhaltig
8	160/75	145/9	13 «	st. Bayer'sche Probe, schw. halogenhaltig
8	210	200	1,5 »	schwarzes Oel, Rückstand

Zwischen 145 und 149 ° gingen 13 g eines dickflüssigen gelben Oeles über, das die Bayersche Krobe mit $KMnO_4$ zeigte. Es war hingegen noch etwas halogenhaltig. Durch Erhitzen mit Chinolin auf 200 ° im Rohr wäre man sicher zu einer halogenfreien Säure gekommen; ich zog hingegen wegen der Gefahr der Umlagerung bei so hoher Temperatur die zweimalige Behandlung mit methylalkoholischem Kali vor. Die Ausbeute hatte naturgemäß darunter zu leiden. Sie betrug nur 10 g = 54,1 %.

Die Säure hat den Sdp. von 146,5 ° 8 mm. Sie ist geruchlos und erstarrt nicht im Kältegemisch.

$$[\alpha]_D = 15{,}88 \qquad d_4^{20} = 1{,}0374$$

Die Säure ist als 1.1.2.2.-tetramethylcyklopenten-3.4-Karbonsäure-3 anzusprechen und hat demzufolge folgende Konstitution.



Refraktion der 1.1.2.2-tetramethylcyklopenten-3.4-carbonsäure-3.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$	
ber.	47,00	47,25	47,82	48,31	0,815	1,310	n 1,47800
gef.	45,89	46,08	46,82	47,37	0,930	1,478	n 1,47949
E. M.	1,11	1,17	1,00	0,94	0,115	0,168	n 1,48937
E. Σ.	0,67	0,70	0,60	0,56	12,34%	11,37%	n 1,49611

1 g Säure wurde in reiner KOH gelöst und mit verdünnter Salpetersäure eine genau neutrale Lösung hergestellt. Mit Silbernitrat fällt sofort das schneeweiße Silbersalz in mikroskopisch kleinen Nädelchen aus. Von diesem Silbersalz wurde eine Silberbestimmung, eine Kohlenstoff- und eine Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

Analyse für $C_{10}H_{15}O_2Ag$: 0,2178 g Stubstanz ergaben

	gefunden	berechnet	
0,1074 g HO_2	= 5,51 %	5,37 %	H_2
0,3489 g CO_2	= 43,70 %	43,61 %	C
0,0852 g Ag	= 39,11 %	39,22 %	Ag

c) Ozonisation der 1.1.2.2-Tetramethylcyklopenthen-3.4-Karbonsäure-3.

7,8 g ungesättigte Säure werden in 80 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und acht Stunden unter Eiskühlung Ozon eingeleitet. In der Flüssigkeit hat sich an der Oberfläche und an den Gefäßwänden das gelatinöse, farblose Ozonid ausgeschieden. Es wird mit samt dem Tetrochlokohlenstoff in einen Kolben gebracht und mit 500 cm^3 Wasser auf dem Wasserbad langsam angewärmt. Schon in der Kälte beginnt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung. Man läßt eine Stunde unter Rückfluß sieden, macht dann mit Soda alkalisch und destilliert mit Wasserdampf über. Die Flüssigkeit ist am Anfange der Destillation tief zitronengelb, sobald aller Tetrachlorkohlenstoff übergetrieben ist, schlägt die Farbe plötzlich um in ein dunkles Karminrot. Eine Erklärung für diesen Farbenumschlag konnte bis jetzt nicht gefunden werden.

Im Destillat befanden sich Spuren eines nach Fettsäure riechenden Oeles; dasselbe wurde nicht berücksichtigt. Aus der Flüssigkeit im Kolben hatte sich ein schmieriger Niederschlag abgeschieden. Er wurde abfiltriert (0,3 g) und die Lösung eingedampft. Beim Ansäuern fiel ein zähes Oel aus, das ausgeäthert und im Vakuum destilliert wurde:

Druck	Oelbad	Sdp.	Ausbeute	
8	160/80	140/58	3 g	I
8	180/200	158/66	2,5 g	II

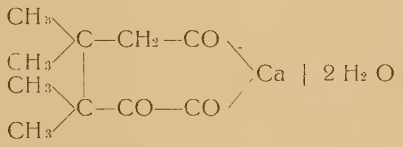
Fraktion I erwies sich als unveränderte ungesättigte Säure, dem Sdp. nach zu schließen. Sie zeigte noch stark die Bayersche Probe mit $KMnO_4$.

Fraktion II war ein dickes Oel, das sich in Soda nicht klar auflöste. Eine filtrierte, alkalische Lösung gab mit Chlorkalzium und Kupfersulfatlösung Fällungen. Das Kalziumsalz läßt sich aus

verdünntem Alkohol umkristallisieren. Es schließt in feinen drusigen Kristallnadeln an, die an den Gefäßwänden haften. Die Substanz wurde auf dem Wasserbad getrocknet und ist dann staubfein. Eine Kalziumbestimmung ergab folgende Werte:

angew. Subst. 0,1400 g ergaben 0,0269 g CaO entspr. 13,74 % Ca
„ „ 0,1668 g „ 0,0320 g CaO „ 13,71 % Ca

Der theoretische Wert für $C_{10}H_{14}O_5Ca + 2\ H_2O$ ist 13,80 % Ca. Die Wasserbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt: Das Kalziumsalz wird in einem Trockenkästchen l a n g s a m auf 130 ° erwärmt und während drei Stunden auf dieser Temperatur gelassen. Bei vorsichtigem Erhitzen bleibt das Salz schneeweiß und zeigt bei 130 ° Gewichtskonstanz.



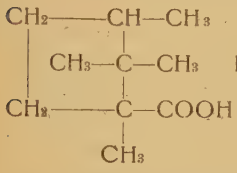
0,4208 g Substanz hatten um 0,0331 g abgenommen, was 7,88 % H_2O entspricht. Berechnet für $C_{10}H_{14}O_5\ Ca + 2\ H_2O$ = 8,06 % H_2O.

II. Teil.

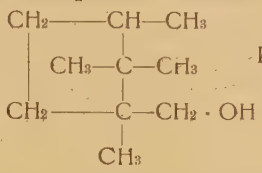
Eine neue Aufspaltung des Cyklopentanringes.

Ziel der Arbeit.

Durch die Arbeiten von O. Jantsch [1]), vorab von P. Läuger [2]), ist der der Kampholsäure entsprechende primäre Alkohol



Kampholsäure



Kampholalkohol

leicht zugänglich geworden; damit ist ein weiterer Schritt getan, um die Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Konstitution aufzuklären.

Meine Aufgabe bestand nun darin, ausgehend vom 1.2.2.3-Tetramethylcyklopentankarbinol-1, weiteres Beobachtungsmaterial zur Lösung des so überaus wichtigen Problems zu beschaffen. Auf Grund dieses Gedankens schließt sich die vorliegende Arbeit eng an die Untersuchungen von Rupe [3]) über den „Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen" an.

Die Aufgabe konnte ich insofern nicht lösen, als es mir nicht gelang neue Derivate des 1.2.2.3-Tetramethylcyklopentankarbinols-1 darzustellen, welche für die optischen Untersuchungen von Interesse gewesen wären. Die Ursache davon ist in erster Linie das anormale Verhalten des primären Alkohols bei der Bromierung, indem das Bromderivat unter HBr-Abspaltung teilweise in einen resp. zwei ungesättigte Kohlenwasserstoffe übergeht. Als es endlich gelang ein Produkt von 21,28 % Halogen darzustellen, so ging dasselbe unter keiner Bedingung eine Grignard'sche Reaktion ein, verhielt sich also ebenfalls anormal.

Das Ziel der Arbeit änderte sich nun dahin, daß es galt die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe zu bestimmen. Es gelang mir den sichern Nachweis zu erbringen, daß sie Derivate des Tetrahydrobenzols sind, daß also der 5-Ring, der Kamphoceanring in einen 6-Ring übergegangen ist.

---

[1]) O. Jantsch, Diss. Basel 1918.

[2]) P. Läuger, Diss. Basel 1919.

[3]) VII. Abhandlung A. 402, 149 (1913) und alle vorhergehenden Abhandlungen.

1. Kapitel.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials bis zum Kampholkarbinol hat P. Länger so genau beschrieben, daß ich hier nur die neueren Beobachtungen bei den einzelnen Stufen anführe.

a) Kampholsäure. Der Druck bei der Kalischmelze des Kamphers beträgt durchschnittlich 12 Atm. beim Arbeiten in schmiedeisernen Gefässen. Er ist zur Hauptsache bedingt durch Wasserstoff der durch das Auflösen des Eisens durch die KOH entsteht.

b) Die Chlorierung der Kampholsäure wurde mit Phosphortrichlorid ausgeführt. Ich arbeitete meist in Portionen von 150 gr Kampholsäure. Nimmt man mehr, so muß, um die Reaktion zu Ende zu führen, zu lange erwärmt werden, was für das Säurechlorid von Nachteil ist. (Bildung von Kamphlen[1]). Das Kampholsäurechlorid meiner ersten Chlorierungen destillierte genau bei 102°/11 mm, zeigte hingegen schon einen Vorlauf von 92° an. Die dritte und vierte Portion von 150 gr zeigten bereits von beiden Fraktionen von 92° und 102° gleiche Teile, bei allen spätern Chlorierungen destillierte die ganze Portion von 150 gr genau bei 92°/10 mm trotzdem die Versuchsbedingungen in keiner Weise geändert wurden. Trotz allen Bemühungen war es sowohl meinen Kollegen A. Jaeggi[2]), R. Wittwer und mir nicht mehr möglich, das Säurechlorid von 102° zu bekommen. Durch sorgfältige fraktionierte Destillation aus einem Klaisenkolben mit Raschig-Ringen gelang es mir, die beiden Säurechloride zu trennen.

Es ergaben 150 gr Gemisch

I. 121 gr bei 104° sied. Chlorid
II. 29 gr bei 94,2° sied. Chlorid
} 9 mm

Bei der Reinigung von Fraktion II. erhielt ich bei jeder neuen Destillation einen Vorlauf, so daß zuletzt nach der dritten Destillation nichts mehr übrig blieb vom Sdp. 103° und wie bereits mitgeteilt, gelang es mir nie mehr, das höher siedende Chlorid darzustellen.

Fraktion I. ergab in absolut ätherischer Lösung mit 2 Mol. Phenylhydrazin ein Phenylhydrazid, das den genauen Smp. des in der Literatur angegebenen Kampholsäurephenylhydrazids hatte, nämlich 171°. Die Ausbeute betrug dabei 81 %. Das Säurechlorid löst sich in Soda vollständig auf. (Probe auf Kampholen.) Eine Halogenbestimmung ergab folgende Werte:

angew. Substanz 0,1818 g, Gew. AgCl 0,1392 g entspr. 18,94 % Cl. Der theoretische Wert ist 18,79 %. Die durch Erwärmen mit Soda

[1]) M. Guerbet, compt. rend. 118. 286.
[2]) A. Jaeggi, Diss. Basel 1920.

aus dem tiefersiedenden Säurechlorid zurückgewonnene Kamphol-säure zeigte, nach dem dritten Male unkristallisiert, den Smp. 103—104 °.

Dasselbe Säurechlorid wurde nach der bekannten Methode mit absolutem Alkohol in den Kampholsäureaethylester verwandelt. Er zeigte den Sdp. von 92°/9 mm (O. Jantsch 105°/12 mm). Sonst zeigte er die gleichen Eigenschaften wie der von Jantsch dargestellte Ester. Die geringen Abweichungen in der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes zwischen den Zahlen von Jantsch und den meinigen können auf Meßfehler oder Unreinheit der Substanz zurückgeführt werden.

	Jantsch	Brieflmann
d_4^{20}	0,9363	0,9380
$[\alpha]_C$	31,69	30,58
$[\alpha]_D$	40,49	38,53

c) Die Phenolesterdarstellung und

d) die Reduktion nach Bouveault-Blanc wurden genau nach den Vorschriften von P. Länger ausgeführt.

2. Kapitel.

Die Darstellung des Bromwasserstoffesters des Karbinols.

Von den vielen Versuchen, das Bromid des Karbinols darzustellen [1]), möchte ich nur denjenigen erwähnen, der ausschlaggebend war das eigentliche Ziel der Arbeit, neue optisch aktive Derivate mit Hilfe dieses Bromids darzustellen, nach der vorliegenden Richtung abzuändern: 10 g (1 Mol.) Karbinol werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen im Oelbad auf 140 ° erhitzt und dann langsam mit 17 g PBr_3 (1 Mol.) versetzt. Jeder Tropfen verursacht stürmische HBr.-Entwicklung. Man erwärmt noch fünf Stunden auf 140 °. Während dieser Zeit hat sich reichlich phosphorige Säure am Boden abgeschieden. Man gießt auf Eis, nimmt das abgeschiedene Oel in Aether auf, wäscht mit Bikarbonat, trocknet und destilliert.

Druck	Oelbad	Sdp.	Ausbeute
13	140	40—110	6 gr I
12	140/150	110—120	5 gr II

[1]) Mit PBr_3 und P_2Br_5 in Substanz und Lösungsmitteln, mit HBr in Substanz, Eisessig, gewöhnlichem Druck und im Rohr.

Fraktion I sinkt im Wasser nicht unter und raucht an der Luft, ist also noch in Zersetzung begriffen. Sie hat einen terpenartigen Geruch. Bei diesem Versuch bemerkte ich zum ersten Male die Bildung von Kohlenwasserstoff.[1])

3. Kapitel.

Wasserabspaltung aus dem Karbinol.

A. Mit Chlorzink: Da sowohl bei den Bromierungen, wie bei den Chlorierungen des Karbinols die Bildung von Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde, so versuchte ich direkt durch Wasserabspaltung zu denselben zu gelangen. H. Meerwein[2]) hat bereits ein derartiges Beispiel einer Wasserabspaltung bei einem Alkohol, dessen primäre Karbinolgruppe an einem tertiären C-Atom steht, durchgeführt. Er erhitzte zu diesem Zweck ein Gewichtsteil Karbinol mit zwei Gewichtsteilen fein gepulvertem $ZnCl_2$ eine Viertelstunde auf 180—190°. Nach Zugabe von etwas frischem $ZnCl_2$ destillierte Meerwein den Kohlenwasserstoff unter gewöhnlichem Druck direkt vom Chlorzink ab. Er erhielt eine Ausbeute von 95 %. Zur Reinigung kochte er den Kohlffwasserstoff unter gewöhnlichem Druck mit Natrium und fraktionierte darauf.

Bei meinen ersten Versuchen arbeitete ich nach dem gleichen Verfahren wie Meerwein; erhielt aber dabei vor allen Dingen eine schlechte Ausbeute an Kohlenwasserstoff (nur 53 %). Ferner konnte ich das unveränderte Karbinol nicht mehr zurückgewinnen, da dasselbe beim Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs verharzte (es mußte mit der Temperatur im Oelbade bis auf 260° gegangen werden, um sicher allen Kohlenwasserstoff aus dem Chlorzink herauszubekommen). Nach vielen Vorversuchen erhielt ich auf folgende Weise die besten Ausbeuten:

Ein 250 cm^3-Schottrundkölbchen ist mit einem doppelten Vorstoß versehen, an dessen schräger Oeffnung sich ein kurzer Kühler mit $CaCl_2$-Verschluß befindet, während durch die andere ein Rührer läuft. In das Kölbchen werden 50 g Karbinol abgewogen und portionenweise 112 g frisch geschmolzenes fein pulverisiertes $ZnCl_2$ zugegeben. Man muß bei jeder Portion gut durchmischen, damit sich das $ZnCl_2$ nicht zu Klumpen zusammenballt, die nachher nicht in Reaktion treten. Das Gemisch von Karbinol und Chlorzink soll ein homogener Brei sein. Diese Masse wird nun im Oelbad unter stetigem Rühren 1 Stunde auf 190—200° erhitzt. Man muß dabei, besonders am Anfang, ziemlich vorsichtig sein, da die Reaktion urplötzlich einsetzt und die Masse anfängt zu schäumen.

---

[1]) Versuche, das Chlorid des Karbinols darzustellen ergaben das gleiche Resultat. Ich verweise dabei auf die demnächst erscheinende Arbeit von F. Fehlmann. Diss.. Basel.

[2]) H. Meerwein. A. 417. 255. 1919.

Es tritt ein Moment ein, wo sich das Chlorzink ausdehnt und der Brei halbfest wird; das Kölbchen wird unfehlbar auseinandergesprengt, wenn es nicht die vorgeschriebene Größe hat.

Wenn die Reaktion beendigt ist, entfernt man das Oelbad und läßt erkalten. Man kann nun entweder mit Wasser das Chlorzink lösen und den Kohlenwasserstoff ausäthern, oder aber man pulverisiert das Chlorzink, äthert ohne Wasserzusatz aus in einem Scheidetrichter und gießt die überstehende, etwas braun gefärbte Aetherschicht vom Chlorzinkschlamme ab. Durch dreimaliges Ausschütteln bringt man so den Kohlenwasserstoff quantitavtier heraus, als beim Ausäthern mit Wasserzusatz. Nur ist das Arbeiten etwas umständlicher und zeitraubender.

Der Aetherauszug wird mit Chlorkalzium getrocknet und an einer hohen Kolonne abdestilliert. Es hinterbleibt eine braungefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit. Sie hat den gleichen terpenartigen Geruch wie Kampholen. Zur weitern Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff einer fraktionierten Destillation unterworfen (dabei wandte ich eine mit Raschigringchen gefüllte Kolonne von 50 cm Höhe an):

Fraktion	120—153	153—160	160—164	166—180	Rückstand
Ausbeute	2,9 g	8 g	12 g	10 g	3 g

Aus 38 g Rohprodukt erhielt ich so zwei Fraktionen, die innert 3 ° destillierten und sich Natrium gegenüber völlig indifferent verhielten. Die Ausbeute ließ dagegen sehr zu wünschen übrig. Von Fraktion 144—147 erhielt ich nur 2,6 und von derselben von 163—166 nur 7 g. Was dazwischen lag, zeigte einen stetig steigenden Sdp. Die beiden Fraktionen hatten genau dieselben chemischen Eigenschaften; sie verhielten sich Permanganat gegenüber stark ungesättigt. Sie addierten nur den zehnten Teil der theoretischen Menge Brom. Sobald man mehr Brom zugab, färbten sich die Chloroform-Lösungen der Kohlenwasserstoffe intensiv violett, das allmählich in ein Schwarzblau überging. Gleichzeitig begann eine Bromwasserstoffentwicklung. Die Lösung blieb hingegen klar.

Die Versuche zur Darstellung eines Dibromides scheiterten. 5 g Kohlenwasserstoff wurden im Kältegemisch mit 2,7 g Brom (beides in Chloroform gelöst) zusammengebracht, ohne sich um die Färbung zu kümmern und 24 Stunden im Eiskasten stehen gelassen. Hierauf das Chloroform im Vakuum abgesogen und die halbfeste Schmiere im Vakuum destilliert. Zwischen 70 und 90 ° ging bei 15 mm ein farbloses Oel über, das sich aber an der Luft unter Bromwasserstoffentwicklung sofort braun färbte.

Von beiden Fraktionen wurden Analysen ausgeführt:

	angew. Subst.	g CO_2	g H_2O	% C	Summe	% H_2
Fraktion	0,1680	0,5338	0,2186	86,68	101,24	14,56
144—147 °	0,1847	0,5937	0,2424	87,69	102,37	14,68
	0,1685	0,5323	0,2083	86,18	100,01	13,83
Fraktion	0,1340	0,4320	0,1718	87,95	102,29	14,34
163—166 °	0,1811	0,5809	0,2368	87,51	102,14	14,63

Theoret. Werte für		% C	% H_2
$C_{10}H_{20}O - H_2O$	$= C_{10}H_{18}$	= 86,87	13,11
$C_{10}H_{20}O - CH_4O$	$= C_9H_{16}$	= 87,01	12,99
$C_{10}H_{20}O - O$	$= C_{10}H_{20}$	= 85,62	14,33

Ein Mittel aus allen drei Analysen der ersten Fraktion ergibt 86,85 % C und 14,36 % H_2. Eigentümlicherweise wurde immer zu viel Kohlenstoff als auch Wasserstoff gefunden. Der Kohlenstoffgehalt nähert sich der richtigen, d. h. der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{18}$, hingegen zeigt der Wasserstoff viel zu hohe Werte. Derselbe würde eher stimmen für den gesättigten Körper.

Die Wasserabspaltung mit Chlorzink ergab somit keine einheitlichen Produkte und lieferte nur zu 78 % die zu erwartende Menge Kohlenwasserstoff.

Weitere Versuche zur Wasserabspaltung wurden gemacht mit Ameisensäure, Essigsäureanhydrid, Kaliumbisulfat. Schwefelsäure, durch Destillation hochmolekularer Ester des Karbinols unter gewöhnlichem Druck, und endlich:

B. Mit sirupöser Phosphorsäure. Bei allen Versuchen wurde H_3PO_4 vom spez. Gewicht 1,705 (85 %ig) angewendet. Um den Einfluß der Temperatur zu studieren, erhitzte ich das Karbinol mit dem doppelten Gewicht Phosphorsäure je 3 Stunden bei 100, 120, 140, 160, 180 und 200 ° im Oelbad. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff bei diesen Versuchen waren alle unter 70 %. Erst nachdem ich das Phosphorsäure-Karbinolgemisch 8 Stunden zu lebhaftem Sieden erhitzte, stieg die Ausbeute auf 94 %. Zur Ausführung des Versuches verfährt man folgendermaßen:

Ein 200 cm^3 Schottkölbchen wird mit einem gewöhnlichen aufsteigenden Liebigkühler, dessen Kühlmantel mindestens 20 cm vom Kölbchen entfernt sein muß, versehen. In das Kölbchen werden 30 g Karbinol und 60 cm^3 Phosphorsäure abgemessen und das Gemisch über einer kleinen rußenden Flamme 10 Stunden zu lebhaftem Sieden erhitzt. Schon beim Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten tritt eine Erwärmung ein und beim Kochen färben sie sich nach der ersten halben Stunde dunkelbraun. Sobald das Schäumen eintritt kann die Reaktion als beendigt betrachtet werden. Unterbricht man den Versuch nicht in diesem Moment, so lassen sich die beiden Schichten Kohlenwasserstoff und Phosphorsäure nicht mehr gut im Scheidetrichter trennen was zu großen

Verlusten Anlaß geben kann. Der so von Phosphorsäure getrennte Kohlenwasserstoff wird mit geschmolzenem Chlorkalzium getrocknet und darauf über Natrium fraktioniert destilliert. Die Destillation ergab im großen und ganzen das gleiche Resultat wie die des mit Chorzink dargestellten Kohlenwasserstoffs, nur mit dem Unterschied, daß die Mengenverhältnisse der beiden Hauptfraktionen zugunsten der höher siedenden verschoben waren. Aus 50 g Karbinol erhielt ich 13 g der bei 163,5 ° siedenden Fraktion, hingegen nur 3,6 g, welche bei 143/146 ° übergingen. Wiederum war aus den dazwischen liegenden Fraktionen kein Körper von einheitlichem Sdp. zu isolieren. Der Quecksilberfaden stieg konstant von 146 bis 163 °. Die Gesamtausbeute war um 12 % gestiegen, woran vor allen Dingen die bessere Isolierung des Kohlenwasserstoffs schuld ist. Die Gesamtausbeute betrug 90 %.

Für die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe gilt das schon früger Gesagte[1]). Die Analysen dieser beiden Fraktionen ergaben nur bei der höher siedenden übereinstimmende Resultate, die auf eine Formel stimmten:

Analyse des Kohlenwasserstoffes vom Sdp. 163,5 °.

I. angew. Subst. 0,1350 ergaben 0,4294 g CO_2 u. 0,1592 g H_2O
II. „ „ 0,1382 „ 0,4387 g CO_2 u. 0,1627 g H_2O[2])
I. gefunden 86,78 % C u. 13,11 % H_2
II. „ 86,60 % C u. 13,18 % H_2
berechnet für $C_{10}H_{18}$ = 86,87 % C u. 13,18 % H_2

Refraktion des Tetramethyl-Tetrahydrobenzoles. Sdp. 163,5 °.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$\beta-\alpha$	$\gamma-\alpha$	
ber.	45,478	45,711	46,274	46,751	0,797	1,274	n 1,45635
gef.	45,095	45,314	45,894	46,386	0,799	1,291	n 1,45893
E. M.	0,383	0,397	0,380	0,365	0,002	0,016	n 1,46575
E. Σ.	0,277	0,287	0,275	0,264	0,3%	1,24%	n 1,47151

[1]) Siehe Pag. 23 und 24.
[2]) Diese beiden Analysen verdanke ich Herrn kand. chem. Gadient.

4. Kapitel.

Ozonisation der Kohlenwasserstoffe.

Zur Konstitutionsbestimmung der Kohlenwasserstoffe benutzte ich die oxydative Aufspaltung mit Ozon.

10 g bei 163,5 ° siedender Kohlenwasserstoff wurden in 100 cm^3 trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Hierauf leitete man unter Eiskühlung 10 Stunden Ozon ein. Die Lösung blieb klar und farblos. Sie wurde in einem Kolben unter Rückfluß mit 500 cm^3 Wasser auf dem Wasserbad langsam angewärmt, zur Zersetzung des Ozonides. Schon in der Kälte begann eine Sauerstoffentwicklung, die dann etwa bei 50 ° sehr lebhaft einsetzte. Es wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Soda stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert.

a) Das Destillat. Der CCl_4 wurde vom Wasser getrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das Wasser mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. CCl_4 und Aether abdestilliert und die beiden angenehm riechenden Rückstände vereinigt und im Vakuum destilliert:

Druck	Oelbad	Sdp.	Ausbeute
9	90	40/80	0,5 gr
9	140	120 28	3,8 gr
9	180	Rückstd.	1 gr

Die Destillation ergab eine Fraktion von 120—128 °. Ein schwach gelbgefärbtes leicht flüssiges Oel, das ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierte und sich an der Luft gelb bis braun färbte.

5 g dieses Produktes wurden mit 10 g Semikarbazidchlorhydrat und der berechneten Menge Kaliumazetat in konzentrierter, wässerig-alkoholischer Lösung drei Tage stehen gelassen. Es hatten sich auf dem Chlorkalium aufsitzend wenig feine Nädelchen abgeschieden. Mit Wasser verdünnt, fiel ein schmieriges Produkt aus, das durch fortwährendes Waschen mit kaltem Wasser allmählich fest wurde. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert schießt der Körper in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln an, die beim Absaugen und Trocknen zerfallen und in ein weißes kristallinisches Pulver übergehen. Smp. 192 °. Es ist in Ligroin und Benzol schwer, in Wasser unlöslich. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Alkohol.

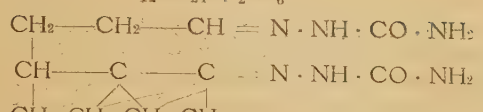
Analysen für $C_{12}H_{24}O_2N_6$:

0,0903 g Subst. gaben 22,95 cm^3 N_2 bei 10 ° 747 mm enspr. 29,77 %
0,0512 g „ „ 13,15 cm^3 N_2 „ 13 ° 746 mm „ 29,65 %

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

angew. Subst.	g CO_2	g H_2O	% C	% H
I. 0,1650	0,3056	0,1266	50,53	8,59
II. 0,0811	0,1481	0,0594	49,26	8,20

theoretische Werte für C_{12} H_{24} O_2 N_6:



50,67 % C 8,51 % H_2 29,57 % N_2

Es war also bei der Ozonisation des Kohlenwasserstoffs ein neutrales Oxydationsprodukt, ein Ketoaldehyd entstanden. Derselbe konnte durch fraktionierte Destillation nicht analysenrein erhalten werden. Auch färbt er sich an der Luft sofort gelb und braun. Bei Versuchen, das Semikarbazon mit verdünnter NaOH zu verseifen, verharzte dasselbe vollständig.

Der direkte Abbau dieses Aldehydes mit NaOBr zu Trimethyladipinsäure führten zu keinem Resultat. Durch Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat gelangte ich zu der dem Ketoaldehyd entsprechenden Ketosäure. Die Ausbeute betrug bei der Oxydation mit CrO_3 nur 7 %, mit $KMnO_4$ 48 %.

3 g Aldehyd wurden in einer gut schließenden Stöpselflasche mit 200 cm^3 kalt gesättigter Sodalösung zusammengebracht und portionenweise (je 5 cm^3) 4 %ige Permanganatlösung zugegeben. Es wurde nun jeweilen so lange geschüttelt bis die violette Farbe des $KMnO_4$ verschwunden war. Die Flüssigkeit entfärbte 38 cm^3 4 %iges $KMnO_4$ (um allen Aldehyd zu oxydieren wären 46,5 cm^3 nötig gewesen). Die wenigen, auf der Oberfläche schwimmenden Oeltropfen wurden mit Aether entfernt, hierauf auf dem H_2O-bad unter Zugabe von ein paar Tropfen Alkohol etwas eingedampft und dann vom Braunstein abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich durch Ansäuern mit H_3PO_4 eine dickflüssige Säure ab, die im Vakuum destilliert wurde. Sie hatte den gleichen Sdp. von 146 bis 148° wie die Säure, welche direkt aus der Ozonisation des Kohlenwasserstoffs hervorgegangen war. Da diese Ketosäure kein charakteristisches Salz und auch kein Semikarbazon ergab, so hätte nur durch einen weitern Abbau zur Trimethyladipinsäure deren Identität mit der weiter unten beschriebenen Ketosäure festgestellt werden können. Diesen Abbau konnte ich wegen Materialmangel nicht ausführen.

b) Der Rückstand im Kolben (die sauren Bestandteile).

Von den wenigen Schmieren im Kolben wurde abfiltriert und die klare, gelbgefärbte Lösung mit Phosphorsäure angesäuert. Die Lösung entfärbte sich und wurde trübe, aber eine richtige feste oder flüssige Ausscheidung war nicht zu beobachten. Mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert usw. Die Vakuumdestillation ergab ein ziemlich einheitliches Produkt. Zwischen 146 und 148° destillierte unter Zersetzung ein gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel. Dasselbe

war durch Destillation nicht von dem typischen Ozionisationsgeruch zu befreien. Es löste sich auch nicht klar in Soda auf. Eine filtrierte sodaalkalische Lösung ergab mit Ba- und Ca-Chloridlösungen vollkommen amorph ausfallende Salze. Die Säure wurde in das Ca-Salz übergeführt und aus diesem mit verdünnter HCl wieder in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Nachdem der Aether abdestilliert worden war, ließ ich das zurückbleibende hellgelbe Oel 2 mal 24 Stunden im Vakuumexikator stehen. Es löste sich nun klar in Soda auf. Eine Titration mit $^1/_{10}$ norm. Lauge und Phenolphtalein ergab folgende Resultate:

0,7678 g Subst. verbrauchten 41,73 cm³ $^1/_{10}$ norm. Lauge
ber. für $C_{10}H_{18}O_3$ (Mol. Gew. 186,20) = 41,24 cm³ L.

Die einbasische Natur der Säure ist mit dieser Titration bewiesen.

Die durch obige Titration entstandene neutrale Lösung wurde mit $AgNO_3$-Lösung versetzt und das flockig ausfallende Ag-Salz abgesogen, getrocknet und analysiert:

0,1584 g Subst. ergaben	0,0845 g	H_2O	0,2366 g	CO_2	u. 0,0590 g Ag
entspr.	5.97 %	H_2	40,73 %	C	37,15 % Ag
ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$	5,85 %	H_2	40,96 %	C	36,81 % Ag

Da die Säure weder ein Semikarbazon noch ein Oxim gab, so suchte ich die Ketogruppe auf anderem Wege nachzuweisen. Durch Behandeln der Säure mit NaOBr sollte, wenn eine Ketogruppe vorhanden ist, eine Trimethyladipinsäure entstehen.

5. Kapitel.

Trimethyladipinsäure.

4 g Brom werden unter Eiskühlung in überschüssiger NaOH gelöst und in einer Stöpselflasche mit 2,5 g Ketosäure 8 Stunden unter Lichtschutz geschüttelt. Schon nach der ersten halben Stunde scheiden sich Oeltropfen ab und es tritt beim Oeffnen der Flasche der Geruch nach Bromoform auf. Gleichzeitig beginnt auch die Abscheidung eines festen weißen Körpers, der mit dem Bromoform zu Boden sinkt. Es wird abfiltriert und das Filtrat unter Zugabe von etwas Bisulfit eingedampft. Durch Ansäuren mit Phosphorsäure entstand nur eine schwache Trübung. — Mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert verbleibt nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers ein strohgelbes, in Wasser, Aether und Benzol leicht lösliches, äußerst dickflüssiges Oel, das im Vakuum zwischen 184 und 194° unter Zersetzung destilliert. Es gelang mir nicht, diese Säure zum Kristallisieren zu bringen und deshalb mußte ich mich mit der Bestimmung des entstehenden Bromoforms, mit Analysen zweier Salze und der Titration der Säure als Beweis für deren Konstitution begnügen. Das Bromoform wurde folgendermaßen bestimmt:

4,2 g Ketosäure werden in der üblichen Weise mit NaOBr in die Trimethyladipinsäure übergeführt und hierauf möglichst rasch vom Bromoform abfiltriert. Es konnte hingegen weder durch Wägung noch durch Messung bestimmt werden, da es von dem festen Körper ganz durchsetzt war. Ich führte es deshalb mit Natronlauge in Ameisensäure über. Das Gemisch von Bromoform und festem Körper wird nun in einem Kolben unter Rückfluß mit starker NaOH 8 Stunden gekocht, dann der Kolbeninhalt angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Der Kühler war am Ende mit einem Vorstoß versehen, der in dest. Wasser tauchte. Spuren des festen Körpers waren im Kühlerrohr noch zu bemerken. Das Destillat wurde mit $^1/_{10}$ norm. Lauge mit Phenolphtalein titriert:

verbrauchte cm³ $^1/_{10}$ n. L. = 20,40 entspr. 0,076 g HCOOH

Berechnet auf die Formel $C_9H_{18}O_4$ sollten 0,081 g Ameisensäure entstehen, was 22,50 cm³ $^1/_{10}$ n. L. entspricht. Die Uebereinstimmung ist ganz genügend, denn es wird dadurch gezeigt, daß wirklich 1 Mol. $CHBr_3$ abgespalten wurde; zudem ist auch in Betracht zu ziehen, daß ein Teil des Bromoforms als Tetrabrommethan vorhanden war, das in der Titration nicht inbegriffen ist.

a) Titration der Trimethyladipinsäure mit Phenolphtalein:

		ber. f. Trimethyladipinsäure $C_9H_{16}O_4$
0,4800 g Subst.	verbrauchten 26,98 cm³ $^1/_5$ norm. NaOH	27,36 cm³
0,2560 g „	„ 14,43 „ „	„ 14,59 „

b) Silbersalz. Eine durch obige Titration erhaltene neutrale Lösung der Trimethyladipinsäure wurde eingedampft und mit $AgNO_3$ versetzt. Es fiel ein flockiger, weißer Niederschlag. Das Ag-Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und färbt sich am Licht bald braun.

		gefunden		berechnet für
angew. S.	0,1008 g	0,0778 g	I II	$C_9H_{14}O_4Ag_2$
CO_2	0,0985 g	0,0761 g	27,09 % C 26,68 % C	26,88 % C
H_2O	0,0329 g	0,0240 g	3,65 % H_2 3,45 % H_2	3,51 % H_2
Ag	0,0540 g	0,0416 g	53,57 % Ag 53,88 % Ag	53,68 % Ag

c) Bariumsalz. Eine wässerige Lösung der Trimethyladipinsäure wird mit $BaCO_3$ 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und darauf die Lösung durch ein Filter von überschüssigem Bariumkarbonat abdekantiert. Auf dem Wasserbade wird so lange eingedampft bis sich auf der Oberfläche eine deutliche Kristallhaut zeigt. Beim Erkalten der Lösung scheint sich das Bariumsalz in Form von kleinen durchsichtigen Tafeln mit rautenartigem Habitus aus.

Das Salz enthält kein Kristallwasser. (Eine Probe wurde während 5 Stunden ohne den geringsten Gewichtsverlust bei 125° getrocknet.)

Ba-Bestimmung: Das Salz wurde durch vorsichtiges Erwärmen und Glühen im Platintiegel in ein BaO-, $BaCO_3$-Gemisch verwandelt und dasselbe durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 in das Sulfat übergeführt.

0,2063 g Subst. ergaben 0,1488 g BaSO

gefunden 42,44 % Ba ber. f. $C_9H_{14}O_4Ba$ 42,46 % Ba

Der mit dem Bromoform zurückbleibende feste Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Er kristalisiert in schneeweißen Tafeln und ist sehr flüchtig. Smp. 93°. Sdp. 184°. Er wurde erst durch die Analyse als Tetrabrommethan erkannt. Auch dieser Körper kann als Beweis für die Anwesenheit einer $CO\text{-}CH_3$-Gruppe gelten da seine Bildung aus Verbindungen mit Azetylgruppen mit NaOH und Brom schon öfters beobachtet wurde.[1])

Zusammenstellung der Resultate.

I. Teil.

1. Die Ausbeute an Isokampholsäure bei der Kalischmelze des Kamphers beträgt im Maximum 4,6 %.
2. Bei dieser Schmelze entstehen neben Isokampholsäure auch noch Spuren von Isovaleriansäure. Das Gas, das beim Oeffnen der Röhren entweicht, ist Wasserstoff, der durch Auflösen des Eisens durch die Lauge entsteht.
3. Isokampholsäure wurde rein dargestellt und polarimetrisch und refraktometrisch untersucht. Ebenso ihr Aethylester.
4. Folgende neue Derivate der Isokampholsäure wurden dargestellt und beschrieben:
   a) Isokampholsäureanilid;
   b) Isokampholsäureparatoluidid.
5. Isokampholsäure aus Kampholsäure.
6. Oxydation von Isokampholsäure zu Kamphersäure.
7. Isokampholsäure geht die Volhard-Zelinskysche Bromierung ein, hat also noch ein alpha-Wasserstoffatom.
8. Der gebromte Isokampholsäureester geht durch Behandeln mit methylalkoholischem KOH in die 1.1.2.2-Tetramethylkopenthen-3.4-Karbonsäure-3 über. Letztere wurde refraktometrisch untersucht.
9. Durch Ozonisation dieser ungesättigten Säure gelangte ich zu einer zweibasischen Ketosäure.

---

[1]) C. 1906. I. 1691.

10. Durch alle diese Tatsachen wurde bewiesen, daß die Isokampholsäure nicht identisch ist mit alpha-Dihydrokampholensäure, sondern ziemlich wahrscheinlich die Struktur hat wie sie Blanc schon formuliert.
11. Die Versuche zur Synthese der Isokampholsäure scheiterten an der schweren Zugänglichkeit des beta-Kampholids.

II. Teil.

1. Es wurden ein Säurechlorid vom Sdp. 92° 9 mm, und ein Aethylester vom Sdp. 93° 9 mm gefunden.
2. Die Vermutung daß 2 stereoisomere Chloride vorlägen, bestätigte sich hingegen nicht.
3. Die Halogenwasserstoffsäureester des Kampholkarbinols lassen sich nicht darstellen. Es entstehen an ihrer Stelle in geringer Ausbeute Kohlenwasserstoffe.
4. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich sowohl mit Chlorzink als auch mit H_3PO_4 direkt aus dem Karbinol darstellen. Durch fraktionierte Destillation können diese Kohlenwasserstoffe vom Sdp. 143—145° und 162,5° sehr schwer voneinander getrennt werden.
5. Durch oxydativen Abbau des höher siedenden Kohlenwasserstoffs mit Ozon gelangte ich über einen Ketoaldehyd zu einer Ketosäure und von dieser durch Behandeln mit NaOBr zu einer Trimethyladipinsäure.
6. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes vom Sdp. 162,5° konnte trotzdem nicht eindeutig bestimmt werden, da aus ein und derselben Trimethyladipinsäure zwei Kohlenwasserstoffe möglich sind. Hingegen wurde sicher der Uebergang vom 5- zum 6-Ring nachgewiesen.

Lebenslauf.

Ich, Paul Briellmann von Basel, wurde am 29. März 1897 in Basel geboren als Sohn des J. Charles Briellmann, Restaurateur, und seiner Gemahlin Katharina geb. Eger, beide von Basel.

Nach Absolvierung der hiesigen Primar-, Sekundar- und Obern Realschule erhielt ich im Oktober 1915 von letzterer das Reifezeugnis. Meine darauffolgende Ausbildung in Chemie erfolgte ausschließlich an der Universität Basel. Zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Professor Fichter, dann in der organischen Abteilung bei Herrn Professor Rupe. Im Sommersemester 1917 bestand ich das erste, im Sommersemester 1918 das zweite chemische Vorexamen. Im Dezember 1918 begann ich die vorliegende Arbeit, die ich im Mai 1920 abschließen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: H. Rupe, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, A. L. Bernoulli, H. Zickendraht, C. Schmidt, E. Bernoulli und Dr. Ruggli.